

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-10006

(43)公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 35/02

C 0 3 C 17/34

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 J 35/02

C 0 3 C 17/34

Z A B J

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-164396

(22)出願日 平成9年(1997) 6月20日

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72)発明者 下山 正

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 横田 洋

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 光触媒形成体

(57)【要約】

【課題】 照射光強度が増加しても、光触媒効果が高く、殺菌、殺藻や水の分解効果などが低下しない光触媒形成体を提供すること。

【解決手段】 基材上に光触媒を被覆した形成体において、前記基材と光触媒層との間に金属酸化物又は炭素からなる導電性の中間層を形成したことを特徴とする光触媒形成体。前記中間層が、光触媒特性を低下させる熱拡散元素を含まないか、或いは光触媒層への元素の溶出、或いは熱拡散を防止する作用を有する層であることが好ましい。前記中間層を構成する金属酸化物又は炭素は、酸化スズ、ドーブした酸化スズ、グラファイト、フラーレン、金属原子をドーブしたフラーレンの群から選ばれたものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に光触媒を被覆した形成体において、前記基材と光触媒層との間に金属酸化物又は炭素からなる導電性の中間層を形成したことを特徴とする光触媒形成体。

【請求項 2】 前記中間層が、光触媒特性を低下させる熱拡散元素を含まないか、或いは光触媒層への元素の溶出、又は熱拡散を防止する作用を有する層であることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒形成体。

【請求項 3】 前記中間層を構成する金属酸化物又は炭素が、光触媒層を形成させる際の乾燥或いは熱処理時において、光触媒層との界面に絶縁性の皮膜を生成させることのないものであることを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒形成体。

【請求項 4】 前記中間層を構成する金属酸化物又は炭素が、酸化スズ、ドーパした酸化スズ、グラファイト、フラーレン、金属原子をドーパしたフラーレンの群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の光触媒形成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材の表面に光触媒を被覆した形成体に関し、特に光触媒の作用を利用して種々の機能を働かせることができる光触媒を被覆した光触媒形成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン等の光触媒は半導体の性質を有しているものである。その光触媒にそのバンドギャップエネルギー以上のエネルギーを持つ光を照射すると、価電子帯の電子は光励起により伝導帯に遷る。その時、価電子帯では電子が抜けた正孔が生じる。これがいわゆる電荷分離である。しかし、この状態のままではやがて電子は励起された単位からエネルギーを放出して価電子帯の正孔と再結合してしまう。この光触媒は、広範囲に応用できる反応性を有するものであって、この反応性を利用して、例えば光エネルギーから化学エネルギー或いは電気エネルギーへの変換、有機合成反応への利用、殺菌作用を利用した排水処理、脱臭処理などの適用などが検討されている。

【0003】光触媒反応は、光励起により生じた電子或いは正孔が、触媒表面で起こす反応であり、光触媒効果の大きさは、いかに多くの電子或いは正孔が表面に存在するかにある。幸い、半導体である光触媒はその表面に表面単位が形成される。この単位は半導体の原子配列の周期性の欠如、或いは表面特有の原子配列などにより生じるものである。そのため半導体の表面近傍のバンドは、その表面単位に存在する電荷と釣り合おうとするために湾曲する。これは光励起により生じた電子・正孔対にとっては電位勾配として働き、電子と正孔を引き離し再結合を防ぐ。これにより n 型半導体の光触媒では表面

付近には正孔が、p 型半導体の光触媒では表面付近には電子が存在するようになる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ただし、照射光強度が増加すると、n 型半導体の光触媒では、内部に励起電子が増加し、また、p 型半導体の光触媒では内部に正孔が増加し、それにより表面近傍のバンドの曲がり小さくなっていき最終的にはフラットな状態、すなわち、電位勾配がない状態になってしまう。すると光励起により生じた電子・正孔対の再結合の確率が高くなってしまふ。これが光触媒効果の増加を妨げる原因の一つであった。また、基板中に再結合中心となる不純物元素が含まれている場合、その上に光触媒を形成する工程で、基板からの不純物元素の溶出、及び熱拡散により、光触媒層に不純物による再結合中心が生じ、電荷分離効率を低下させていた。本発明は、照射光強度が増加しても、光触媒効果の増加が妨げらるることのない光触媒形成体を得ることを目的とするものである。

【0005】

20 【課題を解決するための手段】本発明者は、基材の上に光触媒を形成した光触媒形成材において、照射光強度が増加しても、それにより表面近傍のバンドの曲がり小さくならず、最終的にはフラットな状態、すなわち、電位勾配がない状態にならないようにするためには、基材の上にある金属酸化物からなる導電性の中間層を形成し、その上に光触媒を形成することにより光触媒効果が増大することを見出し、これを基礎として本発明に到達した。

30 【0006】すなわち、本発明は次の手段によって、前記課題を解決した。

(1) 基材上に光触媒を被覆した形成体において、前記基材と光触媒層との間に金属酸化物又は炭素からなる導電性の中間層を形成したことを特徴とする光触媒形成体。

(2) 前記中間層が、光触媒特性を低下させる熱拡散元素を含まないか、或いは光触媒層への元素の溶出、又は熱拡散を防止する作用を有する層であることを特徴とする前記 (1) 記載の光触媒形成体。

(3) 前記中間層を構成する金属酸化物又は炭素が、光触媒層を形成させる際の乾燥或いは熱処理時において、光触媒層との界面に絶縁性の皮膜を生成させることのないものであることを特徴とする前記 (1) に記載の光触媒形成体。

(4) 前記中間層を構成する金属酸化物又は炭素が、酸化スズ、ドーパした酸化スズ、グラファイト、フラーレン、金属原子をドーパしたフラーレンの群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする前記 (1) に記載の光触媒形成体。

50 【0007】本発明では、光触媒層内部に増加する励起電子或いは正孔を、基材の上に前記した物質からなる導

電性の中間層を設け、その上に光触媒を被覆することにより、結果として光触媒層内部の励起電子或いは正孔を減少させ、表面近傍のバンドの曲がりを保ち、電子・正孔対の再結合を防ぐことができるものである。加えて、この光触媒形成体は、中間層を介在させることにより光触媒にとって再結合中心となるような不純物元素、例えば、ソーダガラスを基材として用いた場合においてナトリウムイオンが基材から溶出或いは拡散し、光触媒層へ混入するのを防ぎ、それにより電子・正孔対の再結合を防ぐことができる。また、この点から、この中間層自体は、その材料中に前記のような不純物元素を含まないものであることが望ましいものである。これにより、光触媒表面に電子或いは正孔が増加し、光触媒表面上に存在する物質を還元或いは酸化して、水中や空気中の有害物質の分解浄化、細菌や藻類などの殺菌・殺藻、水の分解による水素・酸素の生成などの光触媒作用をより効果的に行うことができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の光触媒形成体の主要素は、基材と中間層および光触媒層である。光触媒としては酸化チタン、酸化鉄、酸化タングステン、酸化鉛、チタン酸鉄、チタン酸ストロンチウム、チタン酸ニッケル、ガリウム燐、炭化珪素などが挙げられる。これらの光触媒は、気相成長による化学蒸着法等により基材上又は中間層の上に形成することができる。また、特に酸化物系の光触媒膜の作製にはゾルゲル法により形成することがよく知られている。微結晶光触媒などを分散させたコーティング溶液を塗布乾燥させる方法により形成できる。

【0009】中間層を構成する物質としては、金属酸化物又は炭素を用いるものであり、これらは導電性のものでなければならない。具体的には酸化スズ、酸化インジウム、 ReO_3 、 M_xWO_3 ($\text{M}=\text{H}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Pb}$ 、希土類元素)、 MgIn_2O_4 などの導電性酸化物や炭素が挙げられる。その酸化スズとしてもドーピングしたものが好ましく、例えばフッ素やアンチモンをドーピングしたものが良く、そのドーピング量はフッ素の場合0～2wt%の範囲とすることができるが、例えば約1wt%であることが好ましい。このものは電気伝導性においてシート抵抗で25オーム/cm²の値を得ることができる。

【0010】また、前記の金属酸化物は単独ではなく、混合物ないし複合酸化物であってもよく、例えば $\text{SnO}_2:\text{In}_2\text{O}_3$ の比が10:90である酸化スズと酸化インジウムとの複合酸化物を用いることにより、好ましい結果が得られる。特に、金属酸化物が酸化スズの場合には、それが透明な導電性層であるため、基材（基板）にガラスを用いる場合には、基板側から光を照射することができるという利点を有する。また、前記金属酸化物を中間層に用いる場合においても、金属酸化物はその組

成のわずかな変化で電気伝導性が低下するような物質があるので、変化しにくい物質を選択する必要がある。そのような物質の例としては $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ などがある。かりに、中間層として金属を用いた場合には、金属元素の中には、酸化物と接合すると、自ら酸化して絶縁物になるものがある。例えば、一般に電極材として用いられているアルミニウムは酸化物になると絶縁物であるアルミナになってしまう。

【0011】炭素を用いる場合には、炭素としては、グラファイト、ガラス状炭素、フラーレン、金属原子をドーピングしたフラーレンなどを挙げることができ、その中でもグラファイトは導電性が高いので好ましい。金属原子をドーピングしたフラーレンを用いる場合には、その中に入れる金属イオンの種類により種々の特性を与えることができる。フラーレンとしては、 C_{60} 、 C_{70} などがある。これらの薄膜は、金属酸化物の場合には、前記した金属アルコキシドの加水分解によるゾルゲル法の他に真空蒸着法、スパッタ法などにより形成することができる。また、炭素からなる中間層は、真空蒸着法、スパッタ法などによることができる。この中間層は、その目的上から、光触媒特性を低下させる熱拡散元素を含まないか、或いは光触媒層への元素の熱拡散を防止する作用を有する層であるか、或いは光触媒層形成時に、光触媒塗布液中へ、基板から不純物元素が溶出し混入するのを防止する作用を有する層であることを要する。

【0012】基材は、中間層の材料によってもそれに用いる材料を選ぶことが好ましいが、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、繊維などを使用することができるが、中間層を設ける技術的意義を失わせないものであれば何でもよい。また、中間層が自立できるものであれば、特に基材を必要としない。この場合には、基材が中間層と同じ材料であるともいえる。しかし、基材としてガラスを用いる場合には、そのガラスがアルカリ金属を含有するものであるときには、光触媒層を熱分解工程を経て製造する場合には、そのアルカリ金属分がその熱により拡散して中間層を通り、光触媒層に入って光触媒の活性を低下させるので、好ましくない。

【0013】また、この場合、中間層に用いる前記の物質がアルカリ金属分の拡散を妨げるような性質を有するものであれば、基材がアルカリ金属を含有するものであっても、アルカリ金属分が光触媒層へ拡散するのを防ぐことができる。例えば、球状フラーレンである C_{60} は、比較的大きな電子親和力を持つために、イオン化エネルギーの小さいアルカリ金属は結晶中に取り込まれる。これにより C_{60} 中に電子キャリアが導入でき、大きな導電率を得ることができる。すなわち、フラーレンを中間層にすることで、基板からのアルカリ金属を捕獲すると同時に、その導電率が増大するということになる。

【0014】本発明においては、基材と光触媒層との間に金属酸化物又は炭素からなる導電性の中間層を設けた

ために、①電荷の分離を効率的に行うことができ、②特に基材にガラスを用いる場合においては、ガラスからのアルカリ金属イオンが光触媒層へ拡散するのを防止することができ、さらに③基材をガラスまたは酸化スズのような透明な材質のものから構成する場合に、中間層を透明である酸化スズで構成するときには、基板側から光を照射することができる、という3つの大きな利点を得ることができる。また、中間層を接地することにより効果的に電荷分離を行うことができる。

【0015】また、このような導電性の中間層をもつ光触媒形成体を構成する場合、導電性の中間層が金属となる場合は、ショットキー障壁が生じるという問題があるが、本発明においては、前記のような物質からなる中間層を設けたので、光触媒層と中間層との間などにおいてショットキー障壁がないという効果を生じる。

【0016】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

厚さ 1 mm のソーダガラス板上に透明導電膜である酸化スズ膜を厚さ 200 nm で被覆した透明導電膜ガラスを、導電性の中間層 5 が付いた基板 4 として用いた。チタンテトライソプロポキシドを出発原料としたゾルゲル法により酸化チタンゾル溶液を調整し、上記基板 4 上にスピンコート法により製膜した。これを 500℃、1 分間、熱処理することで酸化チタンからなる厚さ 50 nm の光触媒層 6 を持つ光触媒形成体 1 を作製した（図 1）。

【0017】光触媒効果の確認のため、光触媒反応実験に図 2 に示す光触媒分解装置 10 を用いて、水中のジニトロフェノール（略称「DNP」）の光触媒分解反応を試みた。500 ml ビーカー 13 にジニトロフェノール水溶液（14）50 ml を入れ、そのビーカー 13 の底に光触媒層 6 側を上向きにし光触媒形成体 1 を置いた。この光触媒形成体 1 の試料の大きさは 50 mm 平方である。光照射用の光源として超高圧水銀ランプ 11 を用い、光のみによるジニトロフェノールの直接分解を避けるため、紫外カットフィルタ（UV31；波長 310 nm は 50% 透過、260 nm 以下は透過しない）12 を通して光触媒形成体に照射した（図 2）。この時の照度は 140 mW/cm² であり、照射面積は直径が 50 mm であった。前記水溶液 14 はステアラ 15 により攪拌した。経時的に水溶液の紫外可視吸収スペクトルを測定し、水中のジニトロフェノールの濃度変化を調べた。

【0018】比較例 1

厚さ 1 mm の合成石英板を基板 7 として用いた。チタンテトライソプロポキシドを出発原料としたゾルゲル法により酸化チタンゾル溶液を調整し、上記基板 7 上にスピンコート法により製膜した。これを 500℃、1 分間で

熱処理することで酸化チタンからなる厚さ 50 nm の光触媒層 6 を持つ光触媒形成体 2 を作製した（図 3）。この光触媒形成体 2 の光触媒効果の確認のため、実施例 1 と同様な方法で水中のジニトロフェノールの光触媒分解反応を試みた。なお、この比較例 1 では、基板として実施例 1 のソーダガラス板を用いると、中間層がないためにソーダガラス板中のナトリウムイオンが光触媒層に悪影響を与えるため、この比較例 1 では、ソーダガラス板の代わりにナトリウムイオンを含まない合成石英板を使用している。

【0019】比較例 2

厚さ 1 mm のソーダガラス板を基板 8 として用いた。チタンテトライソプロポキシドを出発原料としたゾルゲル法により酸化チタンゾル溶液を調整し、上記基板 8 上にスピンコート法により製膜した。これを 500℃、1 分間で熱処理することで酸化チタンからなる厚さ 50 nm の光触媒層 6 を持つ光触媒形成体 3 を作製した（図 4）。この光触媒形成体 3 の光触媒効果の確認のため、実施例 1 と同様な方法で水中のジニトロフェノールの光触媒分解反応を試みた。なお、この比較例 2 では、比較例 1 と異なり、基板 8 に実施例 1 と同じソーダガラス板を使用したもので、そのナトリウムイオンによる影響があるものである。

【0020】実施例 1、比較例 1、比較例 2 の各光触媒形成体の光触媒効果の比較結果を図 5 に示す。何れもジニトロフェノール濃度の減少が観測されたが、本発明の光触媒形成体の分解効率が最も良かった。図 5 において、グラフ中の各線は次の場合を示す。

□：実施例 1

◆：比較例 1

○：比較例 2

△：光触媒形成体なし（光照射のみ）

光触媒形成体 1、2、3 の表面に存在する元素の分析を X 線光電子分光法により分析したところ、光触媒形成体 3 ではナトリウムイオンが検出されたが、光触媒形成体 1、2 には検出されなかった。

【0021】実施例 2

厚さ 1 mm のソーダガラス板からなる基板上に、厚さが 200 nm であり、SnO₂ : In₂O₃ の比 (wt) が 10 : 90 である SnO₂ · In₂O₃ 膜（「ITO 膜」と呼ばれているもの）を導電性の中間層として付けたものを用いた。実施例 1 と同様に、チタンテトライソプロポキシドを出発原料としたゾルゲル法により酸化チタンゾル溶液を調整し、上記基板上にスピンコート法により製膜した。これを 500℃、1 分間で熱処理することで酸化チタンからなる厚さ 50 nm の光触媒層を持つ光触媒形成体を作製した。実施例 1 と同様な方法で水中のジニトロフェノールの光触媒分解反応を試みた。分解効率は、450 分後において、初期濃度の 50% が分解された。比較のため、前記中間層のない光触媒形成体を

作製して、同様に分解反応を行わせたところ、分解効率は、450分後において、初期濃度の35%が分解されたに過ぎなかった。

【0022】

【発明の効果】本発明の光触媒形成体は、強い光照射条件下でも光触媒効果が高く、水中や空気中の有害物質などの分解効率の低下が少ない、優れた光触媒形成体である。また、この中間層を設けることにより、基材がガラスで構成する場合に、ガラス中のアルカリ金属イオンが光触媒層へ拡散するのを阻止できるので、基材中の光触媒作用を阻害する成分による悪影響を少なくすることができる。基材としてガラスを用い、中間層として酸化スズを用いた場合には、酸化スズは透明であるため、基材側から光を照射することが可能であり、光触媒層を液側に設けて使用する場合には、有効に光を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光触媒形成体の断面図を示す。

【図2】光触媒反応実験に用いた光触媒分解装置の概略

図を示す。

【図3】合成石英板上に光触媒層を形成させた光触媒形成体の断面図を示す。

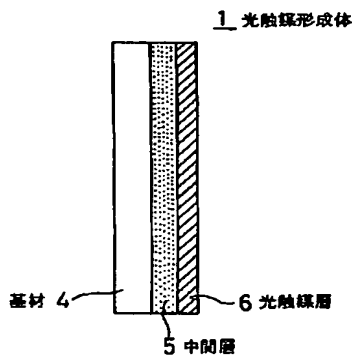
【図4】ソーダガラス板上に光触媒層を形成させた光触媒形成体の断面図を示す。

【図5】光照射時間と水中のジニトロフェノール(DNP)濃度変化を示すグラフである。

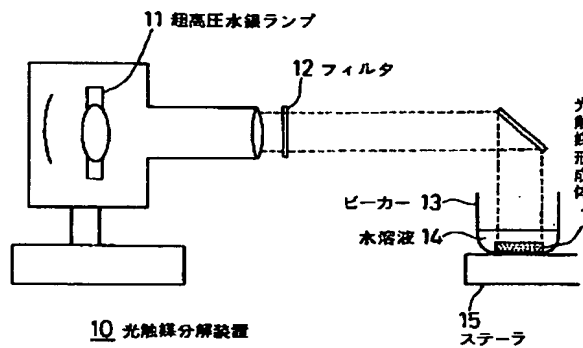
【符号の説明】

- 1、2、3 光触媒形成体
- 4、7、8 基板
- 5 中間層
- 6 光触媒層
- 10 光触媒分解装置
- 11 超高圧水銀ランプ
- 12 フィルタ
- 13 ビーカー
- 14 水溶液
- 15 ステアラ

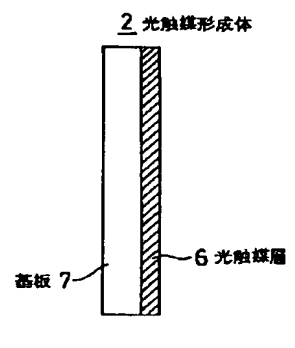
【図1】



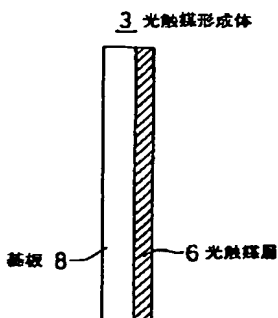
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

